

ENHANCED ENGLISH ABSTRACT OF FR 2276699

-1- (WPAT)

ACCESSION NUMBER

76-28762X/16

TITLE

cathode filled
oxides,

Zinc alkaline electric battery - has
with paste contg. zinc particles, zinc
electrolyte, polyacrylic acid and

inorg(hydr)oxide

A85 L03 X16

DERWENT CLASSES

(TOKE) TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO

PATENT ASSIGNEE

74.06.28 74FR-022590

PRIORITY

1 patent(s) 1 country(s)

NUMBERS

FR2276699 A 76.02.27 * (7616)

PUBLICATION DETAILS

H01M-004/24 H01M-010/24

SECONDARY INT'L. CLASS.

FR2276699 A

ABSTRACT

A zinc alkaline electric battery has its negative electrode plate made of a material contg. small particles of zinc, 0.1-10 wt. % zinc oxide, alkaline electrolyte, 0.05-10 wt. % gelling material, and 0.1-20 wt. % inorganic oxide or hydroxide.. The inorganic oxide or hydroxide may be a mixture of two or more inorganic oxides or hydroxides. The metal of the inorganic oxide or hydroxide may be barium, titanium, aluminium or zirconium, or a mixture of at least two of these metals. The gelling material is a metal salt of polyacrylic acid. The various materials are mixed to obtain a paste. The paste is used with a porous material sheet and a separating sheet to make up the negative electrode plate.

429/229

JAN. 1976

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

A1

DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

2 276 699

FRANCE 114
GROUP 136
CLASS. REC'D.

(21)

N° 74 22590

(54) Matière pour la réalisation de l'électrode négative d'une pile alcaline.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). H 01, M 4/24, 10/24.

28762X 16 A85 I03 R47 TOKE 28.06.74
 TOKYO SHIBAURA ELEC LTD *FR 2276-699
 28.06.74-FR-022590 (27.02.76) H01m-04/24 H01m-10/24
 Zinc alkaline electric battery - has cathode filled with paste contg. zinc
 particles, zinc oxides, electrolyte, polyacrylic acid and inorg(hydr)oxide

An electrode material for negative electrodes in alkaline batteries contains(a) finely divided Zn particles; (b) 0.1-10 wt.% of ZnO; (c) an alkaline electrolyte; (d) 0.05-10 wt.% of a gel-forming material which is resistant to the alkaline electrolyte; and (e) 0.1-20 wt.% of an oxide or hydroxide of one or more metals less noble than Zn which is resistant to the electrolyte. A process for prepn. of the material is also claimed, as is an alkaline battery contg. an electrode formed from it.

ADVANTAGES

The electrode compsn. remains in uniform dispersion for long periods without aggregation of the Zn particles, giving low power losses after storage (e.g. <2% after 9 months at room temp.); cells contg. the electrodes have a high initial capacity, a long service life at high discharge currents, and good low-temp. characteristics.

DETAILS

Component (d) is pref. polyacrylic acid or an alkali(ne earth) metal or Zn salt thereof, pref. used in an amt. of

L3-E1B, L3-E2.	- 2	90
0.1-10% of the wt. of the electrode. Component (e) is pref. an oxide or hydroxide of Ba, Ti, Al and/or Zr. Component (c) is pref. a 20-40 wt.% soln. of KOH or NaOH, pref. satd. with ZnO and component (e). The electrodes are pref. prep'd. by mixing together the particles of Zn, ZnO and metal (hydr)oxide, mixing with the gel-forming material, kneading the mixt. with the electrolyte, and forming the paste into the required shape. Alkaline batteries are pref. produced by forming a laminated sheet of the negative electrode material, an electrolyte-retaining material (e.g. non-woven cotton or polyamide) and a separating layer, bound together with a gel-forming binder; cutting the sheet into elements of the required shape; contacting the separating layer with a positive electrode (e.g. an oxide of Hg, Ni or Ag mixed with graphite); and introducing the alkaline electrolyte into the electrolyte-retaining material (suitable electrolytes are 20-45 wt.% NaOH or KOH solns. contg. Zn ions). The negative electrode can also contain 0.1-10 wt.% of powdered cellulose and 0.1-10 wt.% of boric acid, a borate salt or B ₂ O ₃ .(15pp.).		

28762X

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Faber:

La présente invention concerne les piles alcalines et notamment les piles alcalines dont l'électrode négative est en une matière contenant des particules de zinc finement divisées.

Des piles alcalines comportant une matière d'électrode positive, des particules de zinc finement divisées servant de matière d'électrode négative, un élément de séparation et un électrolyte sont couramment utilisés comme piles à couples oxyde d'argent-zinc, oxyde mercurique-zinc. Ces piles présentent théoriquement une faible surtension (même sous des charges élevées), leur construction est simple, elles présentent une bonne tenue à des basses températures mais il a été difficile de réaliser des piles en grandes séries présentant de telles caractéristiques avantageuses.

La présente invention a pour objet de concevoir une pile alcaline qui peut être fabriquée en série et qui présente au moins certaines desdites caractéristiques avantageuses.

L'invention conçoit une matière d'électrode destinée à servir de matière d'électrode dans une pile alcaline. La matière selon l'invention contient des particules finement divisées de zinc, de l'ordre de 0,1 % à 10 % en poids d'oxyde de zinc, un électrolyte alcalin, de l'ordre de 0,05 % à 10 % en poids d'une matière formant un gel et qui résiste audit électrolyte alcalin et de l'ordre de 0, 1 % à 20 % en poids d'un oxyde ou hydroxyde inorganique résistant audit électrolyte et qui est constitué par un composé d'un ou de plusieurs métaux moins nobles que le zinc.

On a, de plus, trouvé que l'addition, par mélange, de cellulose en poudre et d'acide borique, et de composés de cet acide audit mélange de composants métalliques ayant l'addition de la solution alcaline, permet d'obtenir des paillettes facilement manipulables.

La présente invention concerne également une pile alcaline comportant une électrode positive en une matière d'électrode positive, une électrode négative en une matière d'électrode négative, un élément de séparation disposé entre les deux électrodes et un électrolyte alcalin constituant un composant de la matière d'électrode négative, caractérisée en ce que la matière d'électrode négative est une matière suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6.

Dans la pile selon l'invention, l'électrode négative

est réalisée en une matière d'électrode selon l'invention.

Plusieurs modes de réalisation seront maintenant décrits en détail ci-dessous.

Les particules de zinc finement divisées utilisées dans la préparation de la matière d'électrode selon l'invention peuvent se présenter sous forme d'un amalgame de particules ou de fibres. Les composants inorganiques pouvant être mélangés avec les particules de zinc finement divisées comprennent les oxydes ou hydroxydes de métaux tels que le magnésium, le barium, le titane, l'aluminium et le zirconium. Des composants contenant de tels métaux sont distribués dans le commerce sous forme de produits chimiques. Les oxydes et hydroxydes sont aptes à absorber des grandes quantités de la solution alcaline et présentent une importante conductivité superficielle lorsqu'ils sont mouillés avec cette solution alcaline.

Les matières formant un gel utilisées pour la préparation de la matière d'électrode selon l'invention comprennent les polymères carboxyvinylques et les sels de polyacrylate. Les ions complémentaires des polyacrylates comprennent des protons, des minéraux alcalins ou d'alcali ou le zinc. La cellulose carboxyméthylique a été utilisée dans un grand nombre d'applications de la technique antérieure. Mais pour la préparation de la matière selon la présente invention elle est moins avantageuse que les polymères cités ci-dessus car, non seulement il est nécessaire d'utiliser une grande quantité de cellulose pour obtenir un produit d'une viscosité convenable, mais la cellulose est encore moins stable dans les solutions alcalines très caustiques que lesdits autres polymères.

On a trouvé que l'oxyde de zinc en poudre constitue une matière très avantageuse pour obtenir rapidement une bonne dispersion. Cette matière présente une affinité aussi bien aux particules de zinc qu'aux oxydes ou hydroxydes inorganiques ce qui favorise la combinaison des particules de la matière d'électrode avec les matières absorbant l'électrolyte.

Lorsque les composants de la matière d'électrode sont malaxés avec l'électrolyte alcalin, la dispersion obtenue présente une faible surtension même à des courants de déchargement élevés et la dispersion est maintenue pour un temps prolongé ce qui permet d'éviter l'aggrégation et la fusion des particules de zinc.

Les quantités préférées d'oxydes ou d'hydroxydes inorganiques et d'oxyde de zinc dans la matière d'électrode selon l'invention sont de l'ordre de 0,10 % à 20 % en poids et la quantité de matière formant un gel est de l'ordre de 0,05 % à 10 %
5 en poids.

L'électrolyte alcalin malaxé dans la matière d'électrode peut présenter la même concentration que l'électrolyte disposé entre les électrodes négative et positive et cette concentration peut, par exemple, être de l'ordre de 20 % à 40 % en
10 poids d'hydroxyde de potassium ou de sodium, et, dans ce cas, la solution électrolytique est de préférence saturée avec du Zn O. De plus, l'électrolyte est de préférence saturé avec l'un des oxydes ou hydroxydes métalliques cités ci-dessus. Ceci est utile pour éviter une consommation excessive de l'oxyde (ou hydroxyde)
15 ajouté à la matière d'électrode négative.

Un corps comprimé formé à partir de la matière d'électrode négative selon l'invention est combiné avec les autres matières nécessaires pour former une pile alcaline et notamment avec un élément de séparation et une matière retenant l'électrolyte. Au cours de l'assemblage de piles de petites dimensions,
20 la manipulation des feuilles minces servant d'éléments de séparation et de matière retenant l'électrolyte est difficile à cause des dimensions très réduites de ces feuilles et de leur tendance à adhérer sur d'autres objets par des effets électrostatiques. Ces inconvénients peuvent être éliminés en fixant ces feuilles par laminage sur la matière d'électrode. Avant la phase de laminage, on réalise une feuille de grande surface à partir de la matière d'électrode. Ensuite les feuilles de séparation et de retenue d'électrolyte sont reliées entre elles par laminage
25 en utilisant un liant constitué par une matière formant un gel. Le produit laminé ainsi obtenu est ensuite découpé pour obtenir des éléments d'une configuration prédéterminée. Les matières retenant de l'électrolyte convenables comprennent le coton non-tissé, les polyamides et d'autres matières poreuses résistant
30 aux solutions alcalines. La matière retenant l'électrolyte est, de préférence, mise en contact avec l'électrode négative. La surface de la matière retenant l'électrolyte est recouverte par une feuille de séparation qui est amenée en contact avec la matière d'électrode positive. De cette manière, la fabrication des piles
35

est très rationnelle et on ne réduit pas ainsi seulement le coût de la manipulation de montage mais on obtient également un montage amélioré.

La matière d'électrode positive d'une pile alcaline fabriquée suivant le procédé selon l'invention comprend normalement une matière active telle que l'oxyde de nickel, l'oxyde d'argent et une électrode poreuse, mais l'invention n'est pas limitée à une telle structure. La matière d'électrode positive est utilisée sous forme de particules finement divisées.

10 Un grand nombre de matières actives présente une faible conductivité électrique et, pour cette raison, on les combine normalement avec un produit conducteur tel que le graphite, le noir de charbon, le noir d'acétylène ou des particules de nickel d'argent.

15 Entre l'électrode positive et l'électrode négative en zinc sont disposées les matières retenant l'électrolyte et un élément de séparation. Les matières de séparation utilisables comprennent l'une quelconque des matières servant de matière de séparation dans des piles alcalines connues et notamment des matières cellulosiques et des matières plastiques microporeuses telles que le polyéthylène, le polypropylène, le chlorure de polyvinyle ou des résines polyamides. Dans certains cas l'élément de séparation sert également de matière retenant l'électrolyte.

20 Les piles selon l'invention comportent un électrolyte alcalin connu tel qu'une solution d'hydroxyde de potassium ou d'hydroxyde de sodium. L'électrolyte alcalin peut être préparé suivant un procédé connu décrit par exemple dans le brevet US n° 2 422 045 (Samuel Ruben) et suivant lequel l'électrolyte comporte une quantité sensible de zinc sous forme de ions en 25 solution. L'électrolyte alcalin présente normalement des concentrations d'alcalin de l'ordre de 20 % à 45 % en poids.

30 On citera ci-dessous à titre d'exemples une série d'exemples de la fabrication des piles selon l'invention.

35 Le degré de la réduction de la surtension au cours d'un décharge à fort courant d'une pile alcaline primaire, le degré de décharge à des basses températures, la stabilité au stockage et la capacité initiale sont améliorés grâce à la présente invention et ceci est démontré à l'aide des exemples suivants. Les parties indiquées dans ces exemples sont des parties en poids.

Exemple 1

Composition :

amalgame de 10 % de poudre de zinc

(particules passant à travers le tamis mesh 100)

97 parties

5 poudre d'oxyde de zinc

1 partie

poudre d'oxyde de magnésium

2 parties

poudre d'un polymère de carboxylméthyl

2,2 parties

Exemple 2

10 Composition :

amalgame de 10 % de poudre de zinc

(particules traversant le tamis mesh 100)

96 parties

oxyde de zinc

2 parties

poudre de dioxyde de titaniun

2 parties

15 poudre d'un polymère de carboxylvinyl

2,5 parties

Exemple 3

Composition :

amalgame de 10 % de poudre de zinc

20 (particules traversant le tamis mesh 100)

96 parties

poudre d'oxyde de zinc

2 parties

poudre d'oxyde de zirconium

2 parties

poudre d'un polymère de carboxylvinyl

2,5 parties

25 Les poudres suivant les exemples 1, 2 et 3 sont mélangées séparément dans un mélangeur en V pendant un temps de l'ordre de 20 à 30 minutes. 100 parties des poudres bien mélangées ainsi obtenues sont mélangées avec 70 parties de 35 % KOH contenant 5 % du ZnO et ceci dans un courant d'azote pour obtenir une dispersion se présentant sous forme d'un gel. La dispersion obtenue est utilisée pour réaliser l'électrode négative d'une pile. Comme matière pour l'électrode positive, on utilise 95 parties d'oxyde de mercure jaune en poudre mélangées avec 5 parties de poudre de graphite et comprimées à une pression de 2 t/cm² dans un récipient dont les dimensions sont choisies pour obtenir une pile du type JIS-HC. Sur la surface de l'électrode positive dans la pile est disposée une feuille non tissée d'une résine polyamide contenant 100µl d'une solution de 35 % d'hydroxyde de potassium saturée avec de l'oxyde de zinc. En utilisant les ma-

tériaux anodiques suivant les exemples 1, 2 et 3, on monte maintenant des piles zinc-oxyde de mercure. De plus, on réalise une autre pile avec le matériau d'électrode négative suivant l'exemple 1 mais sans utiliser de l'oxyde de zinc et la solution alcaline.

5 Cette pile sert ensuite de pile de référence.

Toutes ces piles sont utilisées dans un essai de décharge à 500 Ohms et à la température ambiante intérieure et jusqu'à une tension de coupure moyenne de 0,9 Volt. La durée des piles est respectivement de 3520, 3460 et 3390 minutes pour les 10 piles contenant la composition d'électrode négative suivant les exemples 1, 2 et 3 respectivement. La tension de service moyenne de toutes les piles est de 1,22 volt. Ces piles sont comparées avec la pile de référence dont la durée est de 268 minutes avec une tension de service moyenne de 1,20 Volt ce qui montre l'avantage obtenu avec le produit selon l'invention. Ces améliorations peuvent être observées dans les piles contenant des oxydes ou hydroxydes d'aluminium ou de calcium dans les composants des électrodes au lieu des oxydes ou hydroxydes minéraux cités ci-dessus. Lorsque les oxydes ou hydroxydes sont faiblement solubles dans l'électrolyte, on obtient de meilleurs résultats en saturant l'électrolyte avec l'oxyde ou l'hydroxyde avant son mélange avec la poudre des électrodes.

Après un temps de stockage prédétermine (tableau I) on remesure les caractéristiques courant-voltage des piles suivant 25 le procédé décrit ci-dessus. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau I auquel on voit clairement les améliorations obtenues grâce à l'invention.

TABLEAU 1

Perte de puissance de piles alcalines après stockage

30 Conditions de stockage	Perte de puissance par rapport à la puissance initiale après montage			
	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Pile de référence
Température ambiante intérieure - 9 mois	1,8 %	2 %	2,1 %	6,2 %
35 45° C 3 mois	2,6 %	2,2 %	3,7 %	7,2 %

Exemple 4

Composition :

amalgame 5 % de poudre de zinc (particules traversant le tamis mesh 100)	90 parties
5 oxyde de zinc en poudre	2 parties
polyacrylate de sodium	2 parties
oxyde de magnésium en poudre	8 parties

Exemple 5

10 fibres de zinc d'un diamètre de 150 μ coupées à une longueur de 2mm, chauffées à 200° C pendant 10 heures et refroidies ensuite à la température ambiante intérieure	90 parties
oxyde de zinc en poudre	4 parties
15 dioxyde de titane en poudre	4 parties
polyacrylate de sodium	2 parties

On ajoute à 100g de chacun des mélanges bien homogénéisés suivant les exemples 4 et 5, 70 ml de KOH de 30 % contenant 5 % de ZnO et chaque mélange ainsi obtenu est malaxé dans une atmosphère inerte pour obtenir une pâte formant l'électrode négative. Deux tubes d'un polyamide non tissé d'un diamètre de 14mm et d'une épaisseur de paroi de 200 μ sont remplis chacun avec l'une des pâtes obtenues et les tubes sont disposés dans le 25 compartiment intérieur de deux piles alcalines du type UM-2.

Une poudre d'oxyde de nickel préparée par synthèse chimique et mélangée avec 8 % de graphite en poudre et 4 % de polystyrène est comprimée dans un cylindre présentant des diamètres extérieur et intérieur de 24,2 mm et 14,2 mm respectivement et 30 une hauteur de 17mm. Les deux pièces cylindriques du composant d'électrodes sont disposées dans le logement intérieur de deux piles alcalines du type UM-2. Dans l'espace vide au centre du cylindre disposé dans le logement intérieur est engagé un cylindre d'un textile en polyamide non tissé d'un diamètre de 14mm et ce 35 cylindre est rempli avec le gel décrit ci-dessus.

Une tige de laiton d'un diamètre de 3mm et d'une longueur de 42 mm sert de collecteur de courant négatif. L'extrémité supérieure de cette tige est reliée électriquement au capuchon extérieur servant de borne négative. Les piles UM-2 ainsi obtenues

sont soumises à des essais de déchargement avec des charges de 10 Ohms et 3 Ohms. On mesure le temps de durée de chaque pile jusqu'à une tension de coupure de 0,9 volt. Les mêmes processus de montage et d'essai sont utilisés pour une pile de référence.

5 Mais les constituants solides de l'électrode de zinc négative sont, dans ce cas, : amalgame (5 %) de poudre de zinc (particules traversant le tamis mesh 100) - 98 % ; cellulose carboxyméthylique - 2 %. Les résultats des essais sont regroupés dans le tableau 2.

10

TABLEAU 2
Durée sous déchargement continu ($m \pm 10$)

Conditions de déchargement	Durée (minutes)		
	Exemple 4	Exemple 5	pile de référence
15 3 Ohms <u>continu</u>	73	76	54
10 Ohms <u>continu</u>	390	378	325

Comme on le voit à ce tableau, les cellules comportant 20 une électrode négative suivant l'invention présentent des caractéristiques améliorées, notamment sous des charges de courant importantes.

25

Exemple 6

Une anode de zinc est préparée conformément à l'exemple 5. Le mélange pour l'électrode positive est préparé en mélangeant 80 parties de MnO₂ électrolytique et 15 parties de graphite en poudre et en malaxant le mélange ainsi obtenu avec 8 parties d'une solution de KOH de 35 % et en comprimant la pâte ainsi obtenue 30 sous une pression de 2 tons/cm² pour former une pièce cylindrique présentant les mêmes dimensions que la pièce réalisée dans l'exemple 5. La pièce cylindrique ainsi obtenue est découpée en deux électrodes positives disposées dans le logement intérieur d'une pile du type UM-2. Dans l'espace vide central de la pièce 35 cylindrique est engagé un cylindre d'un polyamide non tissé d'un diamètre de 14,2 mm et d'une hauteur de 3,5 mm et qui sert d'élément de séparation. La matière d'électrode négative suivant le présent exemple est ensuite chargée dans l'intérieur dudit élément de séparation.

On réalise ensuite une pile de référence du même type mais en utilisant la même matière d'électrode que celle utilisée dans l'exemple 5 pour la réalisation de la pile de référence. Les piles ainsi obtenues sont soumises à un essai de déchargement
 5 continu avec une charge de 10 Ohms et à une température de -10° C. La durée des deux piles est mesurée jusqu'à ce qu'on atteigne une tension moyenne de 0,9 volt et les résultats ainsi obtenus sont comparés. Le rapport des durées de la pile selon l'invention et de la pile de référence est de 1,45 : 1,00, ceci montrant
 10 l'efficacité de cette composition d'électrode à des basses températures.

Exemple 7

Composition :

matière d'électrode négative suivant l'exemple 1	97 parties
15 borax en poudre	1.0 partie
cellulose en poudre	0.8 partie

Exemple 8

composition :

20 matière d'électrode négative suivant l'exemple 2	92 parties
borax en poudre	1.0 partie
cellulose en poudre	0.8 partie

Exemple 9

25 Composition :

amalgame de particules de zinc (passant à travers le tamis mesh 100) et de Hg de 10 %	92 parties
poudre d'oxyde de magnésium	1.0 partie
oxyde de zinc en poudre	1.0 partie
30 borax en poudre	1.0 partie
polyacrylate de sodium	1.0 partie
cellulose en poudre	0.8 partie

Les matières suivant les exemples 7, 8 et 9 sont mélangées chacune dans un mélangeur en V. On ajoute au mélange obtenu 25 à 30 ml d'éthanol ou de méthanol et l'ensemble est malaxé. L'alcool est très efficace pour dissoudre cette matière qui forme un gel pour obtenir une pâte d'une viscosité prédéterminée. La pâte ainsi obtenue est laminée pour former une feuille d'une épaisseur de 1,2 mm. Après l'évaporation de l'alcool, on découpe

dans cette feuille des disques d'un diamètre de 8 mm qui servent de composants pour réaliser l'électrode négative. Au lieu de préparer ces disques, on peut également former par moulage un corps d'une configuration et de dimensions prédéterminées à partir de

5 la pâte malaxée.

Une pile de référence est réalisée suivant le même procédé mais en omettant l'oxyde de zinc et le borax dans la matière de l'électrode négative. Les compositions d'électrode négative ainsi préparées sont combinées avec une grande électrode positive 10 en oxyde de nickel dans du KOH de 38 % et soumises à un test de déchargement à 200 ma/cm² jusqu'à ce qu'on atteigne une tension de coupure moyenne de 1.0 volt. Les rapports entre la durée des compositions selon l'invention et celle de la pile de référence sont de 1.43, 1.37 et 1.41 pour les compositions suivant les 15 exemples 7, 8 et 9 respectivement. Ces résultats montrent clairement que les piles fabriquées avec les compositions d'électrode suivant ces exemples améliorent les caractéristiques de service sévère des piles. De plus, lesdits disques réalisés à partir du mélange d'électrode négative comme décrit ci-dessus se sont également montré efficaces. La quantité d'acide borique, de sels de cet acide ou d'oxyde de bore mélangée à la composition d'électrode négative peut varier entre 0,1 % et 10 % en poids. Des quantités inférieures à cette fourchette montrent des inconvénients et des quantités plus importantes produisent des mélanges dont la manipulation est difficile. 20 25

Exemple 10

Sur l'une des surfaces d'une pièce de matière d'électrode négative fabriquée suivant l'exemple 9 est disposée une 30 feuille de coton non tissé d'une épaisseur de 0,3 mm. Sur la feuille de coton est placée une feuille d'un polyamide non tissé d'une épaisseur de 0,1 mm et, entre ces feuilles, est appliqué comme liant une solution éthanolique d'un polymère carboxyvinyle. Le laminé est laminé pour obtenir une feuille bien liée, 35 uniforme. A partir de la feuille ainsi obtenue on découpe des disques d'un diamètre de 8,2 mm et d'une épaisseur de 3,1 mm. Des piles à oxyde mercurique du type 1000 JIS H-C sont montées en utilisant lesdits disques d'électrode négative et ceci suivant le procédé décrit dans les exemples 1 à 3. Le rendement obtenu 40 avec la composition selon l'invention est de 92,4 % ce qui cons-

titue une amélioration considérable par rapport au rendement de 68 % obtenu avec les procédés de la technique antérieure.

On voit ainsi clairement que les procédés selon l'invention permettent d'obtenir des améliorations de la capacité initiale, des caractéristiques de service sous charges importantes, des caractéristiques à basses températures et de la stabilité de stockage de piles primaires alcalines contenant un oxyde de zinc, un oxyde minéral, un gel formant un réactant et/ou de la cellulose en poudre et un électrolyte alcalin dans la matière de l'électrode négative. Les procédés selon l'invention peuvent être appliqués à des piles alcalines de tout type.

Exemple 11

Pour déterminer la fourchette de mélange efficace des oxydes inorganiques on assemble plusieurs piles alcalines du type UM-2 en variant les rapports de mélange des oxydes inorganiques dans le mélange formant l'électrode négative. La composition de base du mélange d'électrode négative représenté au tableau 3 comprend 96 parties d'un amalgame de 10 % de particules de zinc (passant à travers le tamis mesh 100), 2 parties d'oxyde de zinc en poudre et 2 parties d'un polymère de carboxylvinyl et, à ces produits, on ajoute des quantités variables de trois oxydes métalliques représentés au tableau 3 à laquelle la première colonne montre les quantités d'oxyde utilisées. Le procédé utilisé pour réaliser les piles correspond essentiellement à celui utilisé dans l'exemple 5.

Les piles ainsi réalisées sont soumises à un essai de déchargement continu avec une charge de 3 Ohms et on mesure la durée jusqu'à ce qu'on atteigne une tension moyenne de 0,9 volt. Ces résultats obtenus sont regroupés au tableau 3.

Ces valeurs montrent que les teneurs les plus efficaces des oxydes inorganiques se situent entre 0,1 % et 10 % en poids du total de l'électrode négative.

On notera que les types de piles électriques auxquels on a fait référence dans les exemples ci-dessus sont les types définis par les normes japonaises JIS (Japanese Industrial Standard) tandis que les mesures exprimées en "mesh" sont conformes aux normes de l'ASTM (American Society for Testing Materials).

TABLEAU 3

Quantité d'oxyde inorganique par rapport à la masse totale de la ma- tière d'électrode	Durée de déchargement continu à 3 Ohms en minutes		
	<u>oxydes minéraux</u>		
	oxyde de magnésium	oxyde de titane	oxyde de zirconium
0	57	57	57
0.05	58.7	57.6	58.5
0.1	63.4	60	62
0.2	69	68	65
0.5	74	71.3	69.8
1.0	74.5	72.5	70.5
2.0	75.3	71.8	72
5.0	74	70.6	69
7.0	70.2	68.4	64
10.0	68.5	63	59.5
15.0	65.	59	57
20.0	60.3	53	54.3
25.0	49.6	32	43.5
30.0	32.0	25	35

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits et représentés ici, mais on pourra y apporter de nombreuses modifications de détail sans sortir, pour cela, du cadre de l'invention.

R E V E N D I C A T I O N S

1.- Matière d'électrode destinée à la réalisation de l'électrode négative d'une pile alcaline, caractérisée en ce qu'elle contient des particules finement divisées de zinc de l'ordre de 0,1 % à 10 % en poids d'oxyde de zinc, un électrolyte alcalin, de l'ordre de 0,05 % à 10 % en poids d'une matière formant un gel et qui résiste audit électrolyte alcalin et de l'ordre de 0,1 % à 20 % en poids d'un oxyde ou hydroxyde inorganique résistant audit électrolyte, et qui est constitué par un composé d'un ou plusieurs métaux moins nobles que le zinc.

2.- Matière d'électrode suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ledit oxyde ou hydroxyde inorganique est un mélange de deux ou plusieurs oxydes ou hydroxydes inorganiques.

3.- Matière d'électrode suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que le métal dudit oxyde ou hydroxyde inorganique est du barium, du titane, de l'aluminium ou du zirconium ou encore un mélange d'au moins deux de ces métaux.

4.- Matière d'électrode suivant la revendication 1, caractérisée en ce que ledit électrolyte alcalin contient des cations métalliques dissous dudit oxyde ou hydroxyde inorganique.

5.- Matière d'électrode suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite matière formant un gel est un sel métallique de l'acide polyacrylique et constitue de l'ordre de 0,1 % à 10 % en poids du total de la matière d'électrode.

6.- Matière d'électrode suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient de l'ordre de 0,1 % à 10 % en poids de cellulose en poudre et de l'ordre de 0,1 % à 10 % en poids d'acide borique, d'un sel de cet acide ou d'oxyde de bore.

7.- Procédé pour la préparation d'une matière suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger les particules de zinc, l'oxyde de zinc et l'oxyde ou hydroxyde inorganique, à mélanger le mélange ainsi obtenu avec la matière formant gel, à malaxer le produit ainsi obtenu avec l'électrolyte alcalin et à former à partir de la pâte ainsi obtenue une électrode d'une configuration convenable.

8.- Pile alcaline comportant une électrode positive.

en une matière d'électrode positive, une électrode négative en
une matière d'électrode négative, un élément de séparation dispo-
sé entre les deux électrodes et un électrolyte alcalin consti-
tuant un composant de la matière d'électrode négative, caractéri-
5 sée en ce que la matière d'électrode négative est une matière
suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6.

9.- Pile alcaline suivant la revendication 8, caracté-
risée en ce que ladite matière d'électrode négative est combinée
avec une feuille de support en une matière poreuse retenant
10 l'électrolyte et avec une feuille de séparation.